This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

* .

MicroPatent® MPI Legal Status Report (Single Patent)

1. JP63051479A 19880304 RESIN COMPOSITION FOR COATING COMPOUND

Assignee/Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS

Inventor(s): TANAKA HIROO; OOKA MASATAKA; YOSHIDA

SADANORI: KUMADA HAJIME

Priority (No,Kind,Date): JP19392586 A 19860821 X **Application(No,Kind,Date)**: JP19392586 A 19860821

IPC: 4C 09D 3/76 A

Language of Document: NotAvailable

Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition useful for household electric appliances, having improved pigment dispersibility and weather resistance of coating film extremely improved finish of coating film, by blending a fluoroolefinic polymer of solvent-soluble type with a specific acrylic copolymer in a specified ratio.

CONSTITUTION: (A) A fluoroolefinic polymer of solvent-soluble type is blended with (B) an acrylic polymer containing a basic nitrogen atom and/or phosphorus atom in the weight ratio of the component A/B=30W99.9/0. 1W70 to give a blend, which is optionally mixed with (C) a curing agent and/or a curing catalyst to give the aimed composition. The component B contains (i) 0. 05W99.95wt.% basic nitrogen atom-containing monomer and/or phosphorus atom-containing monomer, (ii) 0W30% copolymerizable unsaturated group- containing resin and (III) 0W99.95% other copolymerizable unsaturated monomer. Preferably the components A and B contain a hydroxyl group.

Legal Status: There is no Legal Status information available for this patent

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-51479

@Int_Cl_1

識別記号

厅内整理番号

砂公開 昭和63年(1988)3月4日

C 09 D 3/81 PFJ PGF

7224-4 J 7224-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全19頁)

毎発明の名称 塗料用樹脂組成物

> ②符 頣 昭61-193925

②出 昭61(1986)8月21日

ぴ発 明 者 田中 博 夫 大阪府岸和田市天神山町2-10-10

②発 明。者 大 Œ 逄

奈良県奈良市登美ケ丘6-11-4

包発 明 者 \blacksquare

貞 徳

大阪府岸和田市春木旭町38-2

び発 明者

大阪府岸和田市戎町7-25

纽出 頸 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

株式会社

弁理士 水野 ②代 理 人 喜夫

1. 発明の名称

塗科用樹脂組成物

- 2. 特許請求の範囲。
 - 1. 必須成分として溶削可溶型フルオロオレフィ ン系重合体(A)と塩基性窒素原子及び/又は **燐原子を含むアクリル系重合体(B)が重量割** 合で(A)/(B)=30~99.9/ 0.1~70なる 混合物に、

必要に応じて硬化剤及び/又は硬化触媒を混 合してなることを特徴とする塗料用樹脂組成物。

- 2. アクリル系重合体(B)が、
- (i) 塩基性窒素原子含有モノマー及び/又は斯 原子合有モノマー… 0.05 ~99.95 重量%
- (i) 共重合性不飽和基含有樹脂···O~30重量%
- 向 その他共重合可能な不飽和モノマー

…○~99.95 重量%

合有するものであることを特徴とする特許請求 の範囲第1項に記載の塗料用樹脂組成物。

3. フルオロオレフィン系重合体(A)が水酸基

を含有するものであることを特徴とする特許請 求の範囲第1項に記載の塗料用樹脂組成物。

- 4. アクリル系重合体 (B) が水酸基を含有する ものであることを特徴とする特許請求の範囲第 1項又は第2項に記載の塗料用樹脂組成物。
- 5. アクリル系重合体 (B) が、.

酸無水物基含有モノマーを 0.05 ~75重量% 及び/又は共重合性不飽和基含有樹脂を0~30 重量%、その他共重合可能な不飽和モノマーを 〇~99.95 含有する重合体に、

活性水素含有の含窒素原子化合物を付加反応 せしめたものであることを特徴とする特許請求 の範囲第1項に記載の塗料用樹脂組成物。

6. アクリル系重合体 (B) が、

エポキシ基合有モノマーを 0.05 ~75重量% 及び/又は共重合性不飽和基合有樹脂を0~30 重量%、その他共重合可能な不飽和モノマーを 〇~99.95 重量%含有する重合体に、

アミン化合物及び/又はアンモニアを付加反 応せしめたものであることを特徴とする特許請 求の範囲第1項に記載の塗料用樹脂組成物。

7. アクリル系重合体(B)が、

エポキシ基合有モノマーを 0.05 ~75重量% 及び/又は共重合性不飽和基合有樹脂を0~30 重量%、その他共重合可能な不飽和モノマーを 0~99.95 重量%含有する重合体に、

環原子に結合した水酸基を有する化合物を付加反応せしめたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の塗料用関語組成物。
8. 共重合性不飽和基含有樹脂が、アクリル系樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第2項、第4項、第5項、第6項、第7項のいずれか1項に記載の塗料用樹脂組成物。

9. アクリル系重合体 (B) が、n - アチルメタクリレート、i SO - アチルメタクリレート、tert-アチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートからなる少なくとも1種の不飽和モノマーをアクリル系重合体(B) の全重量

昭57-34107号、同 59-102961号および同 59 - 102962号公報などに開示されている如く既によく知られているものではあるが、かかる公知の技術に従って塗料化された塗料は、酸化チタンの如き白色系質料に対する質料分散性においては比較的良好であるものの、その他の無機質料、加えて有機質科に対する質料分散性は、塗料溶液の凝集や分魁などの現象が生ずる難点があって、満足すべきものであるとは言い難い。

他方、これら上述した如き欠点を解消すべく特公 公野59-46964号公報、特別昭59-41321号および同59-51953号公報などに記載されているような発明においては、重合性二重結合を含有するフッ索樹脂の存在下にピニル単量体を重合せしめるといった形の変性フッ素樹脂が提案されおり、こうした変性フッ素樹脂は顕料分放性が良好であるとして扱われてはいるけれども、本発明者号の検証した扱われてはいるけれども、本発明者のの検証したしては比較的良好な顕料分放性を示すものの、有限系の顕料に対しては、十分なる顕料分放性を具備

中の25~99.95 重量%含むものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項、第4項、第5項、第6項、第7項のいずれか1項に記載の塗料用樹脂組成物。

- 10. 硬化剤がポリイソシアネート化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の 塗料用樹脂組成物。
- 11. 硬化剤がプロックボリイソシアネート化合物 であることを特徴とする特許請求の範囲第1項 に記載の塗料用樹脂組成物。
- 12. 硬化剤がアミノブラストであることを特徴と する特許請求の範囲第1項に記載の塗料用樹脂 組成物。
- 3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、顔料分散性および空膜の耐候性に優れた塗料用樹脂組成物に関する。

(従来の技術とその限界)

一溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体は特開

していないものであることが判明した。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは、前記した如き従来技術における 種々の欠点を克服するために鋭意検討した結果、 溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)と 塩基性窒素原子及び/又は環原子を含むアクリル 系重合体(B)が重量割合で(A)/(B)=30 ~99.9/ 0.1~70なる混合物に、必要に応じて硬 化剤及び/又は硬化触媒を混合してなる塗料用樹 脂組成物が無概系のものはもとより有機系の顔料 に対しても優れた顔料分散性を示すことを見い出 し、本発明を完成させるに至った。

〔発明の構成〕

(問題点を解決するための手段)

本発明を概説すれば、本発明は、必須成分として溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)と塩基性窒素原子及び/又は燐原子を含むアクリル系重合体(B)が重量割合で(A)/(B)=30~99.9/0.1~70なる混合物に、必要に応じて硬化剤及び/又は硬化触媒を混合してなる原料分

散性に優れた塗料用樹脂組成物に関するものである。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。 本発明に使用する前記溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分は、フルオロオレフィンを必須成分とする重合体であってフルオロオレフィンの単独重合体又は2種以上のフルオロオレフィンの共重合体、もしくはフルオロオレフィンとその他フルオロオレフィンと共重合可能なモノマーとの共重合体を包含するものである。

フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、スキサフルオロプロピレン、またはトリフルオロメチル・トリフルオロビニルエーテル、ペンタフルオロエチル・トリフルオロビニルエーテルオロプロピルエーテルオロブロビニルエーテルオロビニルエーテルカロビニルエーテルの如きパーフルオロアルキル・パーフルオロビニルエーテルなどが代

表的なものであり、就中、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、またはヘキサフルオロプロピレンの使用が好ましい。これらのフルオロオレフィン単位体は単独でも2種以上の併用であってもよい。

更にフルオロオレフィン以外の構成モノマーとしては、2ーヒドロキシエチルビニルエーテル、3ーヒドロキシプロピルビニルエーテル、4ーヒドロキシプロピルビニルエーテル、4ーヒドロキシアチルビニルエーテル、3ーヒドロキシアチルビニルエーテル、5ーヒドロキシペンチルアロピルビニルエーテル、5ーヒドロキシペンチルビニルエーテル、6ーヒドロキシルビニルエーテルを含有するビニルエーテル類:ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリストキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリストキシシリルエチルビニルエーテル、メチ

ルジメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリ メトキシシリルプロピルビニルエーテル、トリエ トキシシリルプロピルビニルエーテル、メチルジ メトキシシリルプロピルピニルエーテル、アー (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキ シシラン、アー (メタ) アクリロイルオキシブロ ピルトリエトキシシランまたはアー(メタ)アク リロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン などの加水分解性シリル基を含有するモノマー: メチルピニルエーテル、エチルピニルエーテル、 **ロープロピルビニルエーテル、イソプロピルビニ** ルエーテル、nープチルビニルエーテル、イソブ チルビニルエーテル、tertープチルビニルエーテ. ル、nーペンチルビニルエーテル、nーヘキシル ピニルエーテル、n-オクチルピニルエーテル、 2-エチルヘキシルビニルエーテル、クロロメチ ルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、 ベンジルビニルエーテルまたはフェニルエチルビ ニルエーテルの如きアルキルビニルエーテルもし くは置換アルキルピニルエーテル類:シクロペン

チルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエー テルまたはメチルシクロヘキシルビニルエーテル の如きシクロアルキルビニルエーテル類:ビニル 2. 2-ジメチルプロパノエート、ピニル2. 2 ージメチルプタノエート、ビニル2,2ージメチ ルペンタノエート、ピニル2.2-ジメチルヘキ サノエート、ビニル2.2-ジメチルブタノエー ト、ピニル2-エチルー2-メチルプタノエート、 ビニル2-エチル-2-メチルペンタノエート、 ピニル3ークロロー2、2ージメチルプロパノエ ート、酢酸ピニル、プロピオン酸ピニル、酪酸ビ ニル、イソ酪酸ピニル、カプロン酸ピニル、カブ リル酸ピニル、カプリン酸ピニル、ラウリン酸ピ ニル、Cgの分岐脂肪族カルボン酸ピニル、C10 の分岐脂肪族カルポン酸ビニル、C1の分岐脂肪 族カルポン酸ビニル、またはステアリン酸ビニル などの脂肪族カルボン酸ピニル:シクロヘキサン カルポン酸ビニル、メチルシクロヘキサンカルボ ン酸ピニル、安息香酸ピニル、pーtertープチル 安息香酸ビニルの如き環状構造を有するカルボン

酸ビニルエステル系: エチレン、プロピレンもしくはプテンー 1 の如きαーオレフィン類: 塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンの如き、フルオロオレフィンを除く各種ハロゲン化オレフィン類: スチレン、αーメチルスチレンもしくはビニルトルエンの如き芳香族ビニル化合物: メチルメタクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルメタクリレートの如きメタアクリル酸エステル類:メチルアクリレート、シクロヘキシアクリレートの如きアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシアクリレートの如きアクリル酸エステル類が代表的なものである。

かかるその他の共重合可能な不飽和モノマーのうち、木発明の溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分の重合収率を高めるという観点、および当該重合体の有機溶媒に対する溶解性を高めるという観点から、(置換)アルキルビニルエーテル類またはシクロアルキルビニルエーテル類の少なくとも一種を併用することが特に好ましい。又、木発明のフルオロオレフィン系重合体(A)

重合法によるのが最も簡便である。

その際用いられるラジカル重合開始剤としては、アセチルパーオキサイド、ペンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーエキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、はertープチルハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、レバーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、はertープチルパーオキシベンゾエート、tertープチルパーオキシアセテート、tertープチルパーオキシピバレートの如きパーオキサイド類:アゾビスイソブチロニトリルまたはアゾビスイソバレロニトリルの如きアソ系化合物などが代表的なものとして挙げられる。

また重合時に用いられる溶剤としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、nーヘキサン、オクタンの如き炭化水蒸系:酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの如きエステル系:アセト

成分として水酸基を含有したものを用い、かつ該水酸基と反応性を有する硬化剤と組合わせて使用することが耐候性、耐溶剤性などの観点から好ましい。

このような水酸基を含有した溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体の市販品の例としては、油 硝子翻製のルミフロン、LF-100、LF-200 LF-300、LF-302、LF-400、LF-700 などが挙げられる。

前記した各不飽和モノマー成分から本発明の溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分を調製するに際して、耐候性などの観点からフルオロオレフィンモノマーの使用量は全不飽和モノマー中の10~70重量%、好ましくは20~60重量%に管理される。

前記した各不飽和モノマー成分を用いて溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分を調製するには、ラジカル重合開始剤の存在下で、塊状重合、溶液(加圧)重合、懸濁重合または乳化重合などの公知の重合方法を適用できるが、溶液

本発明になる溶剤可溶型フルオロオレフィン系 重合体(A)成分として、水酸基を含有しかつ分 子母の高い溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合 体(A)成分を得ようとする場合には、重合所の

特開昭63-51479(5)

ゲル化を防止する目的で公知慣用のアミン類、2.2.6.6-テトラ圏換ピペリジン化合物もしくは1.2.2.6.6-ペンタ配換ピペリジン化合物を添加することが好ましい。また、分子量調節剤としてラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、2ーメルカプトエタノールまたはαーメチルスチレン・ダイマーの如き各種の連鎖移動剤をも使用することができる。

季合反応にさいして、その反応温度としては -20~ 130℃なる範囲内が適当であるし、また反応圧力としては1~ 100kg/㎡、好ましくは5~ 60kg/㎡なる範囲内が適当である。このようにして得られる溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分の数平均分子量としては耐候性、塗装作業性の観点から 1,000~ 100,000なる範囲内が発ましい。

次に前記したアクリル系重合体(B)成分について説明する。

木発明における前記したアクリル系重合体(B) 成分の重要な点は、優れた顔料分散性を付与する

酸無水物基含有モノマーと共重合性不飽和基含有 問題及び/又はその他共重合可能な不飽和モノマ ーの重合体に、活性水素を含有する含窒素原子化 合物を付加反応せしめる方法、

③ 米国特許 2.949.445号明和書に同示されている如く、エポキシ基合有モノマーと共重合性不飽和基合有問脳及び/又はその他共重合可能な不飽和モノマーの重合体に、アミン化合物及び/又はアンモニアを付加反応せしめる方法、等がある。

またアクリル系垂合体(B)成分に燐原子を含有せしめる方法としては、

- ④ 燐原子含有モノマーと共重合性不飽和基合 有樹脂及び/又はその他共重合可能な不飽和モノ マーを重合する方法、
- ⑤ エポキシ基合有モノマーと共重合性不飽和基合有樹脂及び/又はその他共重合可能な不飽和モノマーの重合体に、環原子に結合した水酸基を有する化合物を付加反応せしめる方法、などがあり、
 - ⑥ 更に、水波基含有モノマーと共重合性不飽

ために塩基性窒素原子及び/又は凝原子を必須的 に含有していることである。

本発明で使用するアクリル系重合体(B)成分 は

(i) 前記した如く塩基性窒素原子及び/又は燐原子を必須的に含有するものであるが、

その他、アクリル系重合体(B)成分は任意成分として、

- (ii) 共重合性不飽和基含有樹脂あるいは、
- (ii) その他共重合可能な不飽和モノマーを含むものである。

以下、本発明で使用するアクリル系重合体(B) 成分の調製法について説明する。

アクリル系重合体(B)成分に塩基性窒素原子 を合有せしめる方法としては、

- ① 塩基性窒素原子含有モノマーと共重合性不 飽和基含有樹脂及び/又はその他共重合可能な不 飽和モノマーを重合する方法、
- ② 特開昭59-56423号、特開昭 60-188407号及 び特開昭 60-188417号公報に開示されている如く、

和基含有樹脂及び/又はその他共振合可能な不飽 和モノマーの重合体に5酸化燐を付加反応せしめ る方法も可能である。

アクリル系重合体(B)成分は、塩基性窒素原子及び燥原子を両方含有したものでもよいし、それぞれ別個に含有する重合体を混合したものでもよい。

次に、前記した①~⑥の方法について更に詳し く説明する。

● アクリル系重合体(B)成分を①の方法に より調製する方法。

この方法で使用する塩基性窒素原子含有モノマーとしては、Nージメチルアミノエチル(メク)アクリルアミド、Nージメチルアミノエチル(メク)タ)アクリルアミド、Nージメチルアミノプロピル(メク)アクリルアミドなどのアミノ型含有アミド系不飽和モノマー類:ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのジアルキ

特開昭63-51479(6)

ルアミノアルキル (メタ) アクリレート預: あるいは、 t ープチルアミノエチル (メタ) アクリレート、 t ープチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、 アジリジニルエチル (メタ) アクリレート、 ピロリジニルエチル (メタ) アクリレートまたはピペリジルエチル (メタ) アクリレートなどがある。

● アクリル系重合体(B)成分を@の方法に より調製する方法。

この方法で使用する機原子含有モノマーとして は 一般式

R1:-H, -CH3.R2.R3:- 、
H, C1-C3なるアルキル技、アリー
ル路、C1-C1なるアラルキル番、A:
C1-C14のアルキレン基

で示されるジアルキル((メタ)アクリロイロキ シアルキル)ホスフェート類もしくは(メタ)ア

得られるアクリル系共重合体(B)成分に対して さらにハイレベルの顔料分散性の向上を期待する 場合に使用される。

前記した共重合性不飽和基合有樹脂としては、不飽和モノマー類と共重合性の不飽和結合を有する油又は脂肪酸で変性されたいわゆるアルキド樹脂、又は不飽和モノマー類と共重合性のある不飽和結合を有する不飽和基含有ポリエステル樹脂あるいは不飽和モノマー類と共重合性のある不飽和結合を有するアクリル系樹脂などが好ましい。

そのような不飽和基含有ポリエステルとしては特公昭45-22011号、同46-20502号、同44-7134号、特別昭48-78233号、同50-58123号などで知られている様に共重合性不飽和基を有する原料成分を必須として、他の原料成分と反応させて得られる樹脂骨格中に共重合性不飽和基を保有せしめたもの、あるいは特公昭49-47916号、同50-6223号などの様にまず共重合性不飽和基をもたない飽和ポリエステル中を得たのち、その飽和ポリエステルに存在する水酸基又はカルポキシル基などの官能基と

クリロイルオキシアルキルアシッドホスフェート

(R1~R3.A:前掲)で示されるジアルギル ((メタ)アクリロイロキシルアルキル)ホスファイト類もしくは(メタ)アクリロイロキシアルキルアシッドホスファイト類などが挙げられ、さらには上記(メタ)アクリロイロキシアルキルアシッドホスフェート類、又はアシッドホスファイト類のアルキレンオキシド付加物、グリシジル(メタ)アクリレートやメチルグリシジル(メタ)アクリレートなどエポキシ基含有ピニル系モノマーとリン酸又は亜リン酸あるいはこれらの酸性エステル類とのエステル化物、3ークロロー2ーアシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレートなどがある。

アクリル系重合体(B)成分を前記①又は④の 方法により調製するに際して、共重合性不飽和基 含有樹脂は必要に応じて使用されるものであり、

か、さらにジェポキシ化合物を反応させてエポキ シ基を導入し、それらの官能基と反応性を有する 官能基とビニル基をもった化合物、例えば、(メ **タ) アクリル酸クロライドのように酸クロライド** 基とビニル基を有するもの、グリシジル(メタ) アクリレートなどのエポキシ基とビニル基を有す るもの、ビニルメトキシシラン、(メタ)アクリ ロキシェチルトリメトキシシランなどのアルコキ シシラノール基とピニル基を有するもの、無水マ レン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの酸無水 基とビニル基を有するもの、フマル酸、(メタ) アクリル酸などのカルボキシル基とビニル基を有 するもの、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アク リレート~ヘキサメチレンジイソシアネート等モ ル付加物、イソシアネートエチルメタクリレート などのイソシアネート基とビニル基を有するもの などのピニル系モノマーを飽和ポリエステルに付 加させてえられるものなどがある。

また、前記した不飽和モノマー類と共重合性の ある不飽和結合を有するアクリル系樹脂としては、

などの不飽和モノマーをアクリル系樹脂に付加させてえられるものなどがある。これらの共重合性不飽和基含有樹脂は、変性物の顔料分放性がよくなることが知られている(例えば、特開昭 50 ~58123号、同 57-202354号)MW/Mn = 2~25の範囲内にあるように、本発明になるアクリル系重合体(B)成分のMW/Mn比を調節するために使用するのが主目的であり、場合によってはその樹脂組成、分子量、使用量などによりさらに乾燥性なども向上させることができる。

そして前記した共重合性不飽和基含有樹脂を使用する場合の使用量は、えられる容剤可溶形フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系共重合体(B)成分との相溶性の観点からアクリル系重合体(B)成分の全重量の30重量%以下、好ましくは 0.1~20重量%である。

次に前記した共重合性不飽和基含有樹脂として の共重合可能なアルキド樹脂及び不飽和基含有ポ リエステル樹脂について具体的に説明する。

このような、アルキド樹脂及び不飽和基含有ポ

リエステル樹脂は、オクチル酸、ウラリル酸、ス テアリン酸もしくは「バーサティック酸」(シェ ル社製の合成脂肪酸)の如き飽和脂肪酸:オレイ ン酸、リノール酸、リノレイン酸、エレオステア リン酸もしくはリシノール酸の如き不飽和脂肪酸: 「パモリン 200もしくは300 」(米国ハーキュレ ス社製の合成乾性油脂肪酸)、支那桐油(脂肪酸)、 あまに油(脂肪酸)、脱水ひまし油(脂肪酸)、 トール油(脂肪酸)もしくは綿実油(脂肪酸)、 大豆油(脂肪酸)、オリーブ油(脂肪酸)、サフ ラワー油(脂肪酸)、ひまし油(脂肪酸)もしく は米糠油(脂肪酸)の如き(半)乾性油(脂肪酸) :または水添やし油脂肪酸、やし油脂肪酸もしく はパーム油脂肪酸の如き不乾性油(脂肪酸)など の油又は脂肪酸から選ばれる1種または2種以上 の混合物を使用して、或は使用しないでエチレン グリコール、プロピレングリコール、グリセリン、 トリメチロールエタン、トリメチメロールプロパ ン、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサン ジォール、1,2,6-ヘキサントリトール、ペ

ンタエリスリトールまたはソルビトールの姐き多 価アルコールの1種または2種以上と、安息香酸、 p-t-プチル安息香酸、(無水)フタル酸、ヘ キサヒドロ (無水) フタル酸、テトラヒドロ (無 水)フタル酸、テトラクロロ(無水)フタル酸、 ヘキサクロロ(無水)フタル酸、テトラプロモ (無水) フタル酸、トリメリット酸、「ハイミッ ク酸」、(無水)こはく酸、(無水)マレイン酸、 フマル酸、(無水)イタコン酸、アジピン酸、セ バチン酸またはしゅう酸などのカルボン酸の1種 または2種以上とを常法により、さらに必要に応 じて、「カーデュラE」などの脂肪酸のグリシジ ルエステルのようなモノエポキシ化合物、「エピ クロン 200もしくは400 」「エピコート 828もし くは1001」のようなポリエポキシ化合物、あるい はトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジ イソシアネート、イソホロンジイソシアネートも しくは4.4′ーメチレンピス(シクロヘキシル イソシアネート) などのジイソシアネート灯、こ れらのジイソシアネート類と上記多価アルコール

や水との付加反応により得られるポリイソシアネート類、またはジイソシアネート類同士の(共) 重合により得られるイソシアヌル環を有するポリ イソシアネート類の1種または2種以上で前記多 毎アルコールやカルボン酸の一部を置き換えて、 常法により反応させて得られるようなものが適当 である。

又前記した共東合性不飽和基含有樹脂として用いられる共重合可能な不飽和基含有のアクリル系 樹脂としては、後述するアクリル系共重合体(B) 成分の調製に際して使用した不飽和モノマー類の 中から所望の官能基を有する不飽和モノマーを必 領成分として所望のモノマー組成にて常法により 共重合させて得られるようなものが適当である。

 前記共重合可能な不適和モノマーとして、n-ブチルメタクリレート、iSO-ブチルメタクリレート、iSO-ブチルメタクリレート及びシクロへキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種のアクリル系不飽和モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重量中の25~99.95重量%。からしくは30~99.95重量%合むことがフルオロオレフィン系重合体(A)との相溶性の観点から好ましい。

が記した n ー ブチルメタクリレート、isoープチルメタクリレート、tertーブチルタメクリレート及びシクロヘキシルメタクリレート以外のその他の共重合可能な不飽和モノマーとしては、たとえばスチレン、αーメチルスチレン、pーtertーブチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香成系ピニルモノマー:メチル(メタ)アクリレート、isoープロピル(メタ)アクリレート、isoープチルアクリレート、isoープチルアクリレート、tertーブチルアクリレート、

2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウ リル (メタ) アクリレート、シクロヘキシルアク リレート、ベンジル (メタ) アクリレート、ジブ ロモプロピル(メタ)アクリレートまたはアルコ キシアルキル (メタ) アクリレートの如き (メタ) アクリレト一類:2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、3ーヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)ア クリレート、3ーヒドロキシブチル(メタ)アク リレート、4ーヒドロキシブチル(メタ)アクリ レート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ジー2-ヒドロキシエチ ルフマレート、モノー2-ヒドロキシエチルーモ ノブチルフマレートまたはポリエチレングリコー ルモノ (メタ) アクリレートの如きα. βー不飽 和カルボン酸ヒドロアルキルエステル類とマレイ ン酸、こはく酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル 酸、テトラヒドロフタル酸、ペンゼントリカルボ ン酸、ペンゼンテトラカルボン酸、「ハイミック

酸」(日立化成工桑㈱製品)、テトラクロルフタ ル酸もしくはドデシニルこはく酸の如きポリカル ボン酸の無水物との付加物:ピニルエトキシシラ ン、α-メタクリロキシプロピルトリメトキシシ ランなどのシリコン系モノマー類:グリシジル (メタ) アクリレート、(B-メチル)グリシジ ル (メタ) アクリレート、 (メタ) アリルグリシ ジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマー:無 水マレイン酸、無水イタコン酸、無水トリメリッ ト酸のビニルエステルなどの酸無水物基含有モノ マー:2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレー ト、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレー ト、3~ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレー ト、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、 3-ヒドロキシプチル (メタ) アクリレート、4 -ヒドロキシプチル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリ レート、ジー2ーヒドロキシエチルフマレート、 モノー2-ヒドロキシエチルーモノブチルフマレ ートまたは、ポリプロピレングリコールあるいは

ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレー ト、プラクセルFM、FAモノマー(ダイセル化 学隊製、カプロラクトン付加モノマー)の如きα. **B-エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシア** ルキルエステル類あるいはこれらとεーカプロラ クトンとの付加物などの水酸基含有モノマー、フ マル酸もしくはイタコン酸の如き不飽和ジカルボ ン酸と1価アルコールとのジエステル類:酢酸ビニ ニル、安息香酸ビニル、「ベオバ」(シェル社製 のピニルエステル)の如きピニルエステル類:「 「ピスコート8F、8FM、17FM、3Fもしく は3FM」(大阪有機化学(W製の含フッ素系アク リルモノマー)、パーフルオロシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ジーパーフルオロシクロ ヘキシルフマレートまたはN-iso-プロピル パーフルオロオクタンスルホンアミドエチル(メ **タ)アクリレートの如き(パー)フルオロアルキ** ル基含有のビニルエステル類、ビニルエーテル類、 (メタ) アクリレート類もしくは不飽和ポリカル ポン酸エステル類などの含フッ素重合性化合物:

エン、キシレン、ソルペッソ 100. 150(シェル 石油化学(4)、スワゾール1000、1500(丸善石油 Wi)などの芳香族系炭化水素類、D-ヘキサン、 ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット、メチ ルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、LAWS (シェル石油化学器) などの脂肪族系あるいは脂 屋族系炭化水素類、メタノール、エタノール、イ ソプロパノール、プタノール、·i so-ブタノー ル、エチルセロソルブ、ブチルマロソルブなどの アルコール類、酢酸エチル、酢酸プチル、酢酸イ ソプチル、セロソルプアセテート、3-メトキシ プチルアセテートなどのエステル系溶剤類、アセ トン、メチルエチルケトン、メチルイソプチルケ トン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤など が使用される。なお、後述する硬化剤としてポリ イソシアネート預を使用する場合には、アルコー ル系溶剤を使用することが出来ないのは、いうま でもない。このようにして得られるアクリル系重 合体(B)成分の数平均分子量としては、耐候性、 塗装作業性などの観点から5,000 から200,000 な

あるいは(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、 塩化ビニリデンなどのオレフィン類などの官能基 をもたないビニル系モノマー類がある。

上記のその他の共重合可能な不飽和モノマーは、 塗装作業性、耐候性などの塗膜性能などの観点か ら各モノマー成分の使用量と組み合せを決定すれ はよい

アクリル系重合体(B)成分を①又は②の方法により調製する方法としては、塩基性窒素原子合有モノマー、環原子合有モノマー、特重合性不飽和基合有間にないて公知慣用の共重合反応法、又は②ラフト共重合反応法を駆使して遂行できるものであり、そのさいアゾピスイソプチロニトリル(AIBH)、ベンゾエート(TBPB)、tープチルハイドロパーオキシド、ジーtープチルバーオキシド(DTBPO)、クメンハイドロパーオキシド(CIIP)などのラジカル発生重合触媒を単独又は数種類を混合して使用する。また、その際、使用する溶剤としてはトル

る範囲内が好ましい。

● 次にアクリル系重合体(B)成分を前記した②の方法により調製する方法について説明する。アクリル系重合体(B)成分を②の方法により調製するに際して使用する酸無水物基合有モノマーが使用できる。その使用量は 0.05~75重量%であり、好ましくは 0.05~50重量%である。

又必要に応じて使用される共重合性不飽和基合有問覧は前記の①又は②の調製の際に用いたものと同一のものが使用できる。その使用量はアクリル系重合体(B)成分の全重量中の30重量%以下である。その他の共重合可能な不飽和モノマーとしては、前記の①又は④の調製の際に用いたで飽和モノマーのうち、酸無水物基と反応するもの以外のものが使用できる。該共重合可能な不飽和モノマーとしては、ロープチルメタクリレート、はロープチルメタクリレート及びシクロへキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽

モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重位中の25~99.95 重量%、好ましくは30~99.95 重 型%含むことがフルオロオレフィン系重合体(A)成分との相溶性の観点から好ましい。

又②の方法で用いる活性水素を含有する含窒素 原子化合物としては、N、N-ジメチルエチレン ジアミン、N.N-ジエチルエチレンジアミン、 N. N-ジプロピルエチレンジアミンの如きN. N-ジアルキルエチレンジアミン類:N.N-ジ メチル-1.3-プロピレンジアミン、N.N-ジェチル-1, 3-プロピレンジアミン、N, N - ジプロピルー1.3-プロピレンジアミンの如 きN、Nージアルキル-1、3-プロピレンジア ミン類: N, N-ジメチル-1.4-テトラメチ レンジアミン、N. N-ジエチル-1. 4-テト ラメチレンジアミン、N. N-ジプロピル-1. 4-テトラメチレンジアミンの如きN.N-ジア ルキル-1,4-テトラメチレンジアミン類:N. N-ジメチル-1,6-ヘキサメチレンジアミン、 N. N-ジェチル-1, 6-ヘキサメチレンジア

れた重合体中の酸無水物基に、前記活性水素を含有する含窒素原子化合物を付加反応させる原、活性水素を含有する含有窒素原子化合物の活性水素 基/酸無水物基の当最比が 0.1~1となる様な比率で反応させるのが好ましい。

このようにして得られるアクリル系重合体(B) 成分の数平均分子重としては、耐候性、塗装作業 性などの観点から5,000~200,000 なる範囲内が 好ましい。

● アクリル系重合体(B)成分を前記した③ の方法により調製する方法。

アクリル系重合体 (日) 成分を③の方法により 調製するに際して使用するエポキシ基合有モノマーとしては、前記エポキシ基合有モノマーが使用 できる。その使用量は 0.05 ~75重量%であり好ましくは 0.05 ~50重量%である。

又、必要に応じて使用される共重合性不飽和基合有樹脂は、前配①又は④の調製の際に用いたものと同一のものが使用できる。その使用量は、アクリル系重合体(B)成分の全重量中の30重配%

ミン、N. N-ジプロピル-1, 6-ヘキサメチ レンジアミンの如きN. N-ジアルキル-1.6 ヘキサメチレンジアミン類:N-(2-アミノ エチル) モルホリン、N- (3-アミノプロピル) モルホリン、N-(4-アミノブチル)モルホリ ン、N-(6-アミノヘキシル) モルホリンの如 きN-アミノアルキルモルホリン類:N-(2-アミノエチル) ピロリジン、N-(3-アミノブ ロピル) ピロリジンの如きN-アミノアルキルピ ロリジン類:N-(2-アミノエチル)ピペリジ ン、N-(3-アミノプロピル)ピペリジン類: またはジメチルアミノエタノール、ジエチルアミ ノエタノール、ジメチルアミノアタノール、ジエ. チルアミノブタノール、ジメチルアミノヘキサノ ール、ジェチルアミノヘキサノールの如き3級ア ミノ基を含有するアミノアルコール類等がある。

酸無水物基含有モノマーと共重合性不飽和基合 有樹脂及び/又はその他共重合可能な不飽和モノマーとの重合体は、前記①又は@の方法と同一の 方法で得ることができる。このようにして調製さ

以下である。

その他の共重合可能な不飽和モノマーとしては前記の①又は①の調製の際に用いた不飽和モノマーのうち、エポキシ基と反応するもの以外のものが使用できる。該共重合可能な不飽和モノマーとしては、ロープチルメタクリレート、isoープチルメタクリレート、tertープチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重量中の25~99.95 重量%、好ましくは30~99.95 重量%合むことが、フルオロオレフィン系重合体(A)との相容性の観点から好ましい。

エポキシ基合有モノマーと、共重合性不飽和基合有傷所及び/又はその他共重合可能な不飽和モノマーとの重合体は、前記①又は②と同一の方法で得るとができる。

エポキシ基含有重合体に付加反応せしめるアミン化合物としては、tert-ブチルアミン、エタノールアミン、エチルアミン、tert-オクチルアミ

ン、ジェタノールアミン、ジメチルアミン、メチ ルエチルアミン等がある。

エポキシ基に付加反応させる際、エポキシ基1 当遠に対して1級アミノ基又は2极アミノ基が 0.8当量以上となる様な割合で、またアンモニア が 0.8モル以上となる様な割合で反応させるのが がましい。

このようにして得られるアクリル系重合体(B)成分の数平均分子量としては耐候性、塗装作業性などの観点から 5,000~200,000 なる範囲内が好ましい。

● アクリル系重合体(B)成分を前記した⑤ の方法により調製する方法。

アクリル系重合体(B)成分を⑤の方法により 調製するに際して使用するエポキシ基合有モノマーとしては、前記エポキシ基合有モノマーが使用 できる。その使用量は 0.05 ~75重量%であり、 好ましくは 0.05 ~50重量%である。

又、必要に応じて使用される共重合性不飽和基 含有樹脂は、前記①叉は④の調製の際に用いたも

子に結合した水酸基を有する化合物としては、環酸もしくはそのエステル類、ポリ燐酸、亜燐酸もしくはそのエステル類、ホスホン酸もしくはそのエステルなどが代表的なものである。

そして前記ホスホン酸の具体例としてはフェニ ルホスホン酸、D-メチルフェニルホスホン酸、 メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プチルホ スホン酸、オクチルホスホン酸、シクロヘキシル ホスホン酸、ベンジルホスホン酸などがある。前 記各種酸類のエステルとしては、燐酸モノメチル、 燐酸モノエチル、燐酸モノプロピル、燐酸モノブ チル、燐酸モノオクチル、燐酸モノペンチル、燐 酸モノヘキシル、燐酸モノラウリル、燐酸モノシ クロヘキシル、燐酸モノベンジル、燐酸モノフェ ニル、燐酸モノメタクリロイルオキシエチル、燐 酸モノアクリロイルオキシエチル、燐酸ジメチル、 燐酸ジェチル、燐酸ジプロピル、燐酸ジプチル、 燐酸ジペンチル、燐酸ジヘキシル、燐酸ジオクチ ル、燐酸ジラウリル、燐酸ジシクロヘキシル、燐 酸ジベンジル、燐酸ジフェニル、燐酸ジメタクリ

のと同一のものが使用できる。その使用量は、アクリル系重合体(B)成分の全重量中の30重量%以下である。

その他の共重合可能な不飽和モノマーとしては、前記①又は@の調製の際に用いた不飽和モノマーのうち、エボキシ基と反応するもの以外のものが使用できる。該共重合可能な不飽和モノマーとしては、nープチルメタクリレート、isoープチルメタクリレート、tertープチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重量中の25~99.95 重量%会むことがフルオロオレフィン系重合体(A)との相溶性の観点から好ましい。

エボキシ基含有モノマーと、共重合性不飽和基合有樹脂及び/又はその他共重合可能な不飽和モノマーとの重合体は、前記①又は②と同一の方法で得るとができる。

エポキシ基合有重合体に付加反応せしめる類原

ロイルオキシェチル、燐酸ジアクリロイルオキジ エチル、亚燐酸モノメチル、亚燐酸モノエチル、 亜燐酸モノプロピル、亜燐酸モノブチル、亜燐酸 モノベンチル、亜燐酸モノヘキシル、亜燐酸モノ オクチル、亜燐酸モノラウリル、亜燐酸モノシク ロヘキシル、亜燐酸モノベンジル、亜燐酸モノフ ェニル、亜燐酸モノメタクリロイルオキシエチル、 亜燐酸モノアクリロイルオキシエチル、フェニル ホスホン酸モノメチル、フェニルホスホン酸モノ エチル、フェニルホスホン酸モノプロピル、フェ ニルホスホン酸モノプチル、フェニルホスホン酸 モノペンチル、フェニルホスホン酸モノヘキシル、 フェニルホスホン酸モノオクチル、フェニルホス ホン酸モノラウリル、フェニルホスホン酸モノシ クロヘキシル、フェニルホスホン酸モノベンジル、 フェニルホスホン酸モノフェニル、ローメチルフ ェニルホスホン酸モノメチル、ローメチルフェニ ルホスホン酸モノエチル、p-メチルフェニルホ スホン酸モノブチル、 p-メチルフェニルホスホ ン酸モノヘキシル、D-メチルフェニルホスホン

エポキシ基に上記の類原子に結合した水酸基を有する化合物を付加反応せしめる際、エポキシ基に対する類原子の当ほ比は類原子に結合した水酸基の数により異なるが、概ね 0.1~ 1.0の範囲が好ましい。

THE STATE OF THE PROPERTY OF THE STATE OF TH

ロープチルメタクリレート、iSOープチルメタクリレート、tertープチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重量中の25~99.95重量%、好ましくは30~99.95重量%含むことがフルオロオレフィン系重合体(A)との相溶性の観点から好ましい。

水酸基含有モノマーと、共重合性不飽和基含有 樹脂及び/又はその他共重合可能な不飽和モノマーとの重合体は、前記①又は④と同一の方法で得 ることができる。

水酸基含有重合体に5酸化燐を付加反応せしめる際、使用する水酸基含有アクリル系重合体の水酸基価および分子量に応じて、付加反応時に反応生成物をゲル化させない範囲内で適宜5酸化燐の使用量を決定しなければならない。

このようにして得られるアクリル系重合体(B)成分の数平均分子型としては耐候性、塗装作条性などの観点から 5,000~ 200,000なる範囲内が好

このようにして得られるアクリル系重合体(B)成分の数平均分子量としては耐候性、塗装作業性などの観点から 5,000~200,000 なる範囲内が好ましい。

● アクリル系重合体(B)成分を、前記した ⑥の方法、即ち水酸基含有ポリマーに5酸化漿を 付加反応せしめて調製する方法。

前記®の方法において使用する水酸基含有モノマーとしては、前記した水酸基含有モノマーが使用できる。その使用量は 0.05 ~75重量%であり、好ましくは 0.05 ~50重量%である。

又、必要に応じて使用される共重合性不飽和基 含有樹脂は、前記①又は②の調製の際に用いたも のと同一のものが使用できる。その使用量は、ア クリル系重合体(B)成分の全重量中の30重量% 以下である。

その他の共重合可能な不飽和モノマーとしては、 前記①又は②の調製の際に用いた不飽和モノマー のうち、水酸基と反応するもの以外のものが使用 できる。該共重合可能な不飽和モノマーとしては、

ましい。

以上のようにして調製された溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分は、特定の混合比で混合される。アクリル系重合体(B)成分が 0.1 wt% よこでは顕料分散性が不十分となり、70 wt%以上であると溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分の長所である耐候性を生かすことが出来ない。従って、溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分の混合比(重量比)は、(A)/(B)=30~99.9/0.1~70、特に好ましくは(A)/(B)=30~99/1~70の範囲が選ばれる。

かくして得られた溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分の混合物に、必要に応じて硬化剤及び/又は硬化放媒を混合することができる。

本発明で使用できる硬化剤としては、ポリイソシアネート化合物、プロックポリイソシアネート 化合物、アミノブラスト等がある。

ポリイソシアネート化合物の代表例としては、 ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルへ キサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイ ソシアネート類:キシレンジイソシアネート、イ ソホロンジイソシアネートの如き環状脂肪族ジイ ソシアネート類:またはトリレンジイソシアネー ト、4.4′ージフェニルメタンジイソシアネー トの如き芳香族ジイソシアネート類などの有機ジ ソイシアネート、あるいはこれら有機ジイソシア ネートと、多価アルコール、低分子債ポリエステ ル樹脂または水などとの付加物、さらには上掲し た有機ジイソシアネート同士の重合体やイソシア ネート・ピウレット体などが挙げられるが、かか る各種のポリイソシアネート化合物の代表的な市 阪品の例を挙げれば「パーノック D- 750. - 800. DN- 950. - 970. - 980. - 981 ま たは15-455 」(大日本インキ化学工業(W製品)、 「デスモジュールし、N、Hしまたはしし」(西 ドイツ国バイエル社製品)、「タケネート Dー 102. - 202. - 110 Nまたは-123 NJ (武田

栗品工菜㈱製品)、「コロネートし、HL、EHまたは 203」(日本ポリウレタン工菜㈱製品)あるいは「デュラネート24Aー90EX」(旭化成工 菜㈱製品)などである。

また、プロックポリイソシアネート化合物の代 表例としては、上掲した如き各種のポリイソシア ネート化合物を公知慣用のプロック化剤でプロッ ク化せしめて得られるものを指称し、かかるプロ ックポリイソシアネート化合物の代表的な市販品 の例を挙げれば「パーノック Dー550」 [大日 本インキ化学工类(N)製品)、「タケネート Dー 815-N」(武田薬品工業(W製品)、「アディト ール(ADDITOL) VXL-80」(ヘキスト合成㈱製 品)または「コロネート2507」(日本ポリウレタ ン工業靱製品)などである。これらの(プロック) ポリイソシアネート化合物のうち、前記溶剤可溶 型フルオロオレフィン系重合体(A)成分との相 溶性の点からは、とくに「コロネート2507または **EH」あるいは「バーノック DN-980 または** -981 」の如き、分子中にイソシアヌレート環を

有する化合物の使用が望ましい。

アミノアラストの代表的なものとしてはメラミン、尿素、アセトグアナミン、ペンソグアナミン、ステログアナミンまたはスピログアナミンの如きアミノ基合有化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドまたはグリオキザールの如きアルデヒド系化合物成分とを、公知慣用の方法により反応させて得られる縮合物あるいはこれらの各縮合物をアルコール類でエーテル化せしめて得られるものなどが挙げられるか、通常、塗料用として使用されているものであれば、いずれも使用できることは勿論である。

そのうちでも、C1~C1なるアルコール類で部分的に、あるいは完全にエーテル化せしめたものが好ましく、かかるアミノブラストの具体例としては、ヘキサメチルエーテル化メチロールメラミン、ヘキサプチル混合エーテル化メチロールメラミン、メチルプチル混合エーテル化メチロールメラミン、プチルエーテル化メチロールメラミンまたはイソブ

チルエーテル化メチロールメラミン、あるいはそれらの縮合物などが挙げられる。

とくに、溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分との相溶性の観点からはメチルエーテル化メチロールメラミンの使用が望ましい。

そして、本発明において硬化剤を使用する場合は、溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分との混合物100重量部に対して、硬化剤1~50重量部(いずれの成分も固形分を基準として)なる範囲内が適当である。

本発明において、さらに必要に応じて硬化触媒を用いることができる。かかる硬化触媒の代表的なものとしては、硬化剤成分として(プロック)ポリイソシアネート化合物を用いる場合、ジプチル銀ジアセテート、ジプチル銀ジオクテート、ジプチル銀ジラウレート、トリエチルアミンまたは、ジメチルアミノエタノールなどが挙げられるし、また硬化剤としてアミノブラストを用いる場合、パラトルエンスルホン酸、燐酸または燐酸のアル

キルエステル、あるいは「ペッカミン P-198 」 (大日本インキ化学工業制製品)または「ネイキュア 155、2500 X X - 49-110 . 5225もしくは 3525」(アメリカ国キング社製品)などで代表されるジノニルナフタレンジスルホン酸、ドデシルペンゼンスルホン酸またはそれらの有機アミンプロック化合物などが挙げられる。

また溶剤可容型フルオロオレフィン系重合体 (A)成分及び/又はアクリル系重合体使用したの分及び/又はアクリル系重合体使用した 分に加水分解性シリル基合有モノマーを使用した場合は、硬化触媒としてはプチルアミン、アミン、アミン、アミン、インプチルアミン、インジアミン、インジアミン、水酸化カリウム、水酸化カリウム、水ウムメチラートの加き塩基性化力が、ナーストラートのが、オクチルを強い、オクチル酸強、オクチル酸な、オクチル酸な、オクチル酸な、オクチル酸な、オクチル酸な、オクチル酸が、ナフテン酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、ジプチル33

117年に、1986年開発は国際教育の名のか

アセテート、ジプチル錫ジオクトエート、ジプチル錫ジラウレートもしくはジプチル錫マレートの 如き合金風化合物: pートルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、燐酸、モノアルキル燐酸、ジアルキル燐酸、βーヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの燐酸エステル、モノアルキル亜燐酸もしくはアルキル亜燐酸の如き酸性化合物などが挙げられる

そして、これらの硬化放媒を使用する場合、その添加量は前掲の溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分の混合物の固形分重量 100部に対して、 0.01~10重母部なる範囲内が適当であり、かかる硬化放煤の添加量は主として硬化温度および硬化時間によって適宜決定される。

かくして得られる本発明になる塗料用樹脂組成物は、通常、顔料を加えて使用されるが、加えないで使用することも何等差しつかえない。顔料の具体例としては、酸化チタン、亜鉛草、カーボンブラック、鉄黒、銅クロムブラック、網・鉄・マ

ンガンプラック、黄鉛、カドミウムイエロー、オ ーカー、チタンイエロー、ジンクロメート、弁柄、 亜鉛・鉄プラウン、カドミウムレッド、クロムバ ーミリオン、マンガンパイオレット、粗脅、群費、 コバルトプルー、クロムグリーン、酸化クロムグ リーン、チタン・コバルト・ニッケル・亜鉛グリ ーン、ビリシアン、エメラルドグリーン、コバル トグリーン、ガオリン、ベントナイト、シリカホ ワイト、アルミナホワイト、石膏、白亜、沈降性 炭酸カルシウム、沈降性硫酸パリウム、パライト の如き無概系の質料、β-ナフトール系、β-オ キシナフトエ酸系、ナフトールAS系、アセト酢 酸アニリド系、ピラゾロン系、アセト酢酸エステ ル系、フタロシアニン系、アントラキノン系、イ ソジゴ系、ペリレン系、ペリノン系、ジオキサジ ン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、金 配鉛塩系、フルオルビン系、キノフタロン系の如 き有機系の顔料、金粉末、銀粉末、真ちゅう粉末、 アルミニウム粉末または銅粉末の如き金属粉末、 鱗片状雲周に酸化チタン処理を施したものなどが

挙げられる。

本発明組成物には、さらに必要に応じて各種樹脂類、溶剤類をはじめ流動調整剤、色分れ防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤またはシランカップリング剤などの如き公知慣用の各種添加剤を加えることができるのは無論のことである。

前記各種樹脂類の代表的なものには、ニトロセルロース、セルロースアセテートプチレートの如き繊維系系樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂、ケトン樹脂、石油樹脂、(B)成分以外のアクリル系重合体、オイルフリーアルキド樹脂、アルキド樹脂またはエポキシ樹脂などがある。

さらに、溶剤類としては前記溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分を調製するさいの溶剤として前掲されたようなもの、およびそれらの混合物が使用できるが、前記硬化剤成分として(プロック)ポリイソシアネート化合物を用いる場合には、かかる溶剤として、イソシアネート基と反応するものの使用を避けなければならないことは言うまでもない。

而して、本発明組成物はスプレー塗装、刷毛塗り、ロールコーターなどの如き公知慣用の方法により塗布され、そして前記硬化剤としてポリイソシアネート化合物を用いる場合には、室温から120℃までの温度で焼付けられ、それ以外の硬化剤を用いる場合には、60~250℃までの温度で、5秒間~40分間焼付けられて硬化塗膜を形成することができる。

(実施例)

CONCERNITATION OF

次に本発明を参考例、実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何等、限定されるものではない。なお以下において部および%は特に断りのない限りすべて重要基準である。

参考例1(溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合 体(A)の調製例)

空素で充分置換した 1 ℓ のステンレス製オート クレープにエチルビニルエーテル50g、4-ヒドロキシプチルビニルエーテル50g、ビニル2,2 -ジメチルプロパノエート 150g、メチルイソブ

でで15時間反応させ、さらに85でに昇温し4時間 反応を継続して、不揮発分60%の溶剤可溶型フル オロオレフィン系重合体(A)の溶液を得た。以 下、この重合体溶液をA-2と略称する。

参考例3(溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合 体(A)の調製例)

窒素で充分置換した2gのステンレス製オート クレープにメチルイソプチルケトン 150gおよび n-プタノール80g、オルトぎ酸メチル20g、

ロープタノール80g、オルトぎ酸メチル20g、「パープチルPV」(日本油脂制製のラジカル重合開始剤)10g、ビニルトリメトキシシラン 200g、エチルビニルエーテル 100g、「ペオパー9」(オランダ国シェル社製の、Cgなるアルキル基を有するカルボン酸ビニルエステル) 200gを仕込んだ。次いでクロロトリフルオロエチレン 400g、テトラフルオロエチレン 100gを圧入し、以下参考例1と同様の方法で反応させ、不確発分79%の溶剤可溶型フルオロオレフィン系理合体(A)の溶液を得た。以下、この重合体溶液をA-3と略称する。

チルケトン 215g、アゾビスイソバレロニトリル5g、tertープチルパーオキシオクトエート5g および1,2,2,6,6ーペンタメチルピペリジン3gを仕込んだ。次いでクロロトリフルオロエチレン 250gを圧入し、脱拌しながら55℃で15時間反応させ、さらに85℃に昇湿し4時間反応を継続して、不揮発分68%の水酸基を有する。溶剂可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)の溶液を得た。以下、この重合体溶液をA-1と略称する。

参考例2(溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)の調製例)

空素で充分置換した10のステンレス製オートクレープにエチルピニルエーテル 100g、ピニル2,2ージメチルプロパノエート 150g、メチルイソプチルケトン 315g、アゾピスイソバレロニトリル3g、tertープチルパーオキシオクトエート5gおよび1.2.2.6.6ーペンタメチルピペリジン3gを仕込んだ。次いでクロロトリフルオロエチレン 250gを圧入し、撹拌しなから55

参考例4(アクリル系重合体(B)の調製例)

授拌装置、温度計、N2ガス導入管を備えた4つロフラスコにトルエン 300部、酢酸プチル 500部を仕込み80℃に昇温し、80℃で n - ブチルメタアクリレート 600部、メチルメタアクリレート 220部、β-トドロキシエチルメタアクリレート 120部、ジメチルアミノエチルメタクリレート50部、メタアクリロイルオキシエチルアシットホスフェート10部、トルエン 200部、 t - ブチルパーオクトエート30部、アソビスイソブチロニトリル 30部から成る混合物を4時間かけて流下したのち、80℃で約15時間保持して不揮発分50%のアクリル 系銀合体(B)の溶液を得た。以下、この垂合体 溶液をB-1と略称する。

参考例5~7(アクリル系垂合体(B)の調製例) 第1表に示した不飽和モノマーを使用する以外

は参考例4と同様にして、アクリル系重合体(B) の溶液を得た。それぞれの重合体溶液の不揮発分 を同表に示す。

-- 633 --

3 1 E

Γ	,	3	25	64
		5	6	7
	n-ブチルメタアクリレート	600		600
tt	i-ブチルメタアクリレート	ŀ	500	
	tert-プチルメタアクリレート	70		
الا	シクロヘキシルメタアクリレート	Į.	300	۱.
	メチルメタアクリレート	•		100
113	エチルメタアクリレート	100	1	
	n-7チルアクリレート	· ·	70	80
成	ジメチルアミノエチルメタアクリレート	100		
_	ジェチルアミノエチルメタアクリレート	ĺ		100
65	メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート		10	l
~	β-ヒドロキシエチルアクリレート	120	120	120
	メタアクリル酸	10		
	不揮死分 (%)	50	50	50
	昭 苏	B-2	B-3	B-4

参考例8 (アクリル系重合体(B)の調製例)

参考例4で使用したのと同様な4つロフラスコ にトルエンの 700部を仕込んで、窒素雰囲気中で 110でに昇温し、次いでここにロープチルメタア クリレート 730部、スチレン 200部、無水マレイ

メタクリレート 110部、トルエン 200部、モーブ チルパーオクトエート30部、アゾビスイソプチロ ニトリル30部から成る混合物を4時間かけて滴下 したのち、80℃で約15時間保持して、不揮発分50 %の重合体溶液を得た。次いで窒素ガスで充分置 換したオートクレープに、この重合体溶液を1250 部、ジメチルアミン20部、トルエン20部を仕込ん で密閉して90℃で48時間、加熱下、混合保持して 不揮発分50%のアクリル系重合体(B)の容裂 得た。以下この重合体溶液をB-6と略称する。 参考例10(アクリル系重合体(B)の調製例)

参考例4で使用したものと同様の4つロフラスコにトルエン 300部、酢酸プチル 500部を仕込み80℃に昇湿し、80℃でロープチルメタクリレート700部、メチルメタクリレート 170部、βーヒドロキシエチルメタクリレート 120部、グリシジルメタクリレート10部、トルエン 200部、tープチルパーオクトエート30部、アゾビスイソプチロニトリル30部から成る混合物を4時間かけて滴下したのち、80℃で約15時間保持して、不徑充分50%

ン酸70部、アソビスイソプチロニトリル10部、tertープチルパーオキシオクトエート10部、tertープチルパーオキシベンソエート5部およびトルエン 300部からなる混合物を3時間に直って流を扶行せしめ、不揮発分が50%の重合体を得た。次いでこの重合体溶液を100℃に降温させ、ここにN、N′ージメチルー1、3ープロピレンジアミン72.9部を仕込み、同温度に12時間保持して脱水閉環したのち、減圧下にトルエン 100部を留去して縮合水を除去せしめた。そのあと、ロープタル174部を添加して不揮発分50%のアクリル系重合体(B)の溶液を得た。以下この重合体溶液をBー5と略称する。

参考例9(アクリル系重合体(B)の調製例)

参考例4で使用したものと同様の4つロフラスコにトルエン 300部、酢酸プチル 500部を仕込み80℃に昇温し、80℃でロープチルメタクリレート600部、メチルメタクリレート170部、βーヒドロキシエチルメタクリレート120部、グリシジル

の重合体溶液を得た。次いで燐酸モノブチル10部 とトルエン10部を加えて80℃で4時間保持しアク リル系重合体(B)の溶液を得た。以下この重合 体溶液をB-7と略称する。

参考例11(不飽和基含有ポリエステル樹脂

(C-1)の合成)

参考例12(アルキド樹脂(C-2)の合成)

特開昭 63-51479 (17)

脱水ビマシ油脂肪酸 382部、無水マレイン酸5部、無水フタル酸349部、ネオペンチルグリコール 134部、トリメチロールプロパン98部、ペンタエリスリトール 100部、消泡剤 0.005部を仕込む他は参考例11と同様にして、不揮発分50.0%、粘度し、酸価 3.0、〇日価45、油長40%の脱水ビマシ油変性のアルキド樹脂(C-2)を得た。

参考例13(不飽和基含有アクリル系樹脂(C-3) の合成)

撹拌装置、温度計、N2ガス導入管を備えた4つロフラスコにトルエン 300部、酢酸プチル 500部を仕込み、 115℃に昇温し、 115℃でスチレン 200部、メチルメタクリレート 300部、プチルメタクリレート 417部、βーヒドロキシエチルアクリレート58部、トルエン 200部、tープチルパーオクトエート30部、ジーtertープチルパーオキシド5部から成る混合物を4時間かけて済下し、約15時間、 115℃に保持したのち、無水マレイン酸25部を投入して、さらに 115℃で、酸価が約7になるまで保持して、不揮発分50.0%、粘度Υ、酸

参考例15(アクリル系重合体(B)の調製例)

参考例14において、不飽和基含有ポリエステル 樹脂(C-1)のかわりに参考例12で得られたア ルキド樹脂(C-2)を用いた以外は、同様の方 法で不揮発分50%のアクリル系重合体(B)の溶 液を得た。以下この重合体溶液をB-9と略称する。

参考例16(アクリル系重合体(B)の調製例)

参考例14において、不飽和基含有ポリエステル 問脂(C-1)のかわりに参考例13で得られた飽 和含有アクリル系樹脂(C-3)を用いた以外は、 同様の方法で不呼発分50%のアクリル系共重合体 (B)の溶液を得た。以下この重合体溶液をB-10と略称する。

参考例17(比較対照用アクリル系重合体(B)の 調製例)

参考例4において、不飽和モノマーを以下の通りにした以外は同様の方法で比較対照用アクリル 系重合体(B)の溶液をえた。以下この垂合体溶液をB'-1と略称する。 価 7.5の不飽和基含有アクリル系樹脂(C-3) を得た。

谷考例14(アクリル系重合体(B)の調製例)

参考例4で使用したのと同様の4つロフラスコ に、参考例11でえられた不飽和基含有ポリエステ ル樹脂(C-1)100 部、トルエン 250部、酢酸 プチル 500部およびt-プチルパーオクトエート 2部とスチレン 100部、n-ブチルメタアクリレ **ート 650部、β-ヒドロキシエチルメタクリレー** ト 100部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 90部、メタクリロイルオキシエチルアシッドホス フェート10部からなる不飽和モノマー混合物950 部のうち、まず150 部を仕込み80℃に昇温し1時 間保持したのち、30分で90℃に昇温し90℃でモノ マー混合物の残り800 邸、トルエン 200部、t-プチルパーオクトエート70部、t-プチルパーベ ンソエート10部からなる混合物を6時間かけて済 下し、その後約15時間90℃で保持して不揮発分50 %のアクリル系重合体(B)の溶液を得た。以下 この重合体溶液をB-8と略称する。

nープチルメタアクリレート	600A
メチルメタアクリレート	28028
8-ヒドロキシエチルメタアクリレート	.12028
(a †)	100025

参考例18(比較対照用アクリル系重合体 (B)の 調製例)

参考例4において、不飽和モノマーを以下の通りにした以外は同様の方法で比較対照用アクリル 系重合体(B)の溶液をえた。以下この連合体溶液をB'-2と略称する。

ジメチルエチルアミノメタクリレー	► 1008B
スチレン	100路
メチルメタアクリレート	350部
n - プチルメタアクリレート	2002
βーヒドロキシエチルメタクリレー	r 1008₿
プチルアクリレート	9023
アクリル酸	1038
(21)	950#5

特開昭 63-51479(18)

(実施例及び比較例)

参考例 1 ~ 18で得られた溶剤可溶型フルオロオレフィン重合体(A)、アクリル系重合体(B)を用いて第2表に示す如く所定の割合で混合し、 断料分散性の評価を行った。

まず前記所定の割合で混合したものを用いて、 所定の独肉条件で独肉した後のエナメルベースの 類料の分散状態を判定した。更に所定の割合で硬 化剤及び/又は硬化放蝶を混合しガラス板上に流 し塗りを行い、所定の条件で乾燥及び/又は硬化 したのち光沢を調定した。結果を第2表に示す。

第2表より明らかなように、本発明により得られる塗料用樹脂組成物は極めて優れた顕料分散性 を示す。

以下余白

B. 2 B

						*		*		Ħ					比	12	91
	·	1	2	3	4	. 5	6	7	6	9	1 0	1 1	1 2	1 3	1	2	3
₽ ¹⁾	A - 1 A - 2 A - 3 B - 1 B - 2	80 20	20	6 0	80	80	80	80	80	80	80	80 20	90	. 90	100	& 0	80
â	8 - 3 8 - 4 8 - 5 8 - 6 8 - 7			20	20	20	20			`			10	10			
А	8 - 8 8 - 9 8 - 10 8' - 1 8' - 2							20	. 20	20						20	20
	バーノック DN-960 21 スミマール M- 100-C コロネート 2507 41 Nacure 5225 51	10	10	10	10	10	19	19	10	10	25	12			10	10	10
	DBTDA "											1		1			阳左
	克度生 疗	80°C2057	路左	四左	同左	印在	网位	問左	同左			160°C 205)		印度	阳左	四左	
1 .7	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	Χ.	Δ
9 ⁷¹	5.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	×	Δ
3	Ħ	0	0	0	0	0	٥	0	0	0	0	0	0	٥	×	×	Δ
	R	90	25	83	88	90	89	95	94	9 3 .	90	83	89	90	30	30	50
x 1		90	90	29	91	91	20	94	93	93	85	90	89	90	25	75	60
R	n	50	90	89	8.7	90	90	96	94	93	19	90	91	90	B	25	40

特別昭 63-51479 (19)

[注] 1) すべて囚形分割合である

- 2) 大日本インキ化学工業(WN製、ポリイソ シアネート化合物
- 3) 住友化学構製、メチルエーテル化メラミン樹脂
- 4) 日本ポリウレタン工業(柳製、プロック ポリィソシアネート化合物
- 5) アメリカ国キング社製の硬化触媒
- 6) ジプチル錫ジアセテート
- 7) 以下の条件で混煉した後のエナメルベースの取打の凝集の存無、チクソ性の有無を目視で判定した。
- 無…MA 100 PWC 3%
 (三羟化成工聚啉製)
- 赤…ファストゲンレッドYE PWC10% (大日木インキ化学工業(保製))
- 円…ファストゲンプルーNK PWC10% (大日本インキ化学工業(例製)
 の条件で、サンドミルにて60分間混煉した。

8) 60度鏡面反射率 (%)で表示した。 (発明の効果)

THIS PAGE BLANK (USPTO)